

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020092212 A
 (43)Date of publication of application: 11.12.2002

(21)Application number: 1020020030265
 (22)Date of filing: 30.05.2002
 (30)Priority: 31.05.2001 JP 2001
 2001164729

(71)Applicant: SANYO ELECTRIC CO., LTD.
 (72)Inventor: IMACHI NAOKI
 NAKANE IKURO
 NARUKAWA SATOSHI

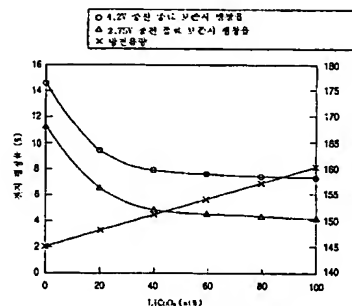
(51)Int. Cl. H01M 10/38

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a non-aqueous secondary battery that has an electrical plateau potential in the 4 V region nearly equal to a lithium cobaltic acid battery and has a high energy density, and is excellent in battery properties such as safety, cycle characteristics, and high temperature preservation characteristics or the like.

CONSTITUTION: The non-aqueous secondary battery comprises a positive electrode containing a positive electrode active substance added and mixed with a lithium-contained complex oxide having a layered crystal structure that is expressed by a general formula, $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (wherein, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0.9 \leq a+b \leq 1.1$) and either one of lithium cobaltic acid or lithium manganate of spinel type, a negative electrode containing a negative electrode active substance capable of insertion and desorption of lithium ion, a separator separating these positive electrode and negative electrode, and a non-aqueous electrolyte.



COPYRIGHT KIPO & JPO 2003

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷
H01M 10/38

(11) 공개번호 특2002-0092212
(43) 공개일자 2002년12월11일

(21) 출원번호 10-2002-0030265
(22) 출원일자 2002년05월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00164729 2001년05월31일 일본(JP)

(71) 출원인 산요 덴키 가부시키가이샤
일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5반 5고

(72) 발명자 이마찌,나오키
일본효고현스모또시오노754-1-302
나까네,이꾸로
일본효고현스모또시시모나이젠788-23
나루카와,사토시
일본효고현스모또시가미모노베500-4

(74) 대리인 주성민
장수길

심사청구 : 없음

(54) 비수 전해질 이차 전지

요약

본 발명은 코발트산 리튬과 거의 동등한 4 V 영역에 플래토 (plateau) 전위를 가짐과 동시에 에너지 밀도가 높으며 안정성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 전지 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지를 제공한다.

본 발명의 비수 전해질 이차 전지는 화학식이 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0.9 < a+b \leq 1.1$ 이다)으로 표시되는 층상 결정 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물과, 코발트산 리튬 또는 스피넬형 망간산 리튬 중 어느 하나가 첨가되어 혼합된 양극 활성 물질을 함유한 양극, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 음극 활성 물질을 함유한 음극, 이들 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 구비하도록 구성되어 있다.

대표도
도 1

색인어
비수 전해질 이차 전지, 플래토 전위, 리튬 함유 복합 산화물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$)에 첨가되는 코발트산 리튬(LiCoO_2)의 첨가량과 방전 용량 및 전지 팽창율의 관계를 나타낸 도면.

도 2는 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$)에 첨가되는 스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4)의 첨가량과 방전 용량 및 전지 팽창율의 관계를 나타낸 도면.

도 3은 양극 활성 물질의 종류에 따른 충방전 사이클과 용량 유지율과의 관계를 나타낸 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 양극 활성 물질을 함유하는 양극, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 음극 활성 물질을 함유하는 음극, 이들 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터, 및 비수 전해질이 구비된 비수 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

최근, 소형 비디오 카메라, 휴대 전화, 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자·통신 기기 등에 사용되는 전지로서 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 합금 또는 탄소 재료 등을 음극 활성 물질을 제조하고 코발트산 리튬(LiCoO_2), 니켈산 리튬(LiNiO_2), 망간산 리튬(LiMn_2O_4) 등의 리튬 함유 복합 산화물을 양극 재료로 하는 리튬 이온 전지로 대표되는 비수 전해질 이차 전지가 소형이며 경량인 동시에 고용량으로 충방전이 가능한 전지로서 실용화되었다.

상술된 비수 전해질 이차 전지의 양극 재료에 사용되는 리튬 함유 복합 산화물 중 니켈산 리튬(LiNiO_2)은 고용량이라는 특징을 갖는 반면에 안전성이 낮고 방전 작동 전압이 낮다는 결점이 있기 때문에 코발트산 리튬(LiCoO_2)보다 성능이 떨어진다는 문제가 있었다. 또한, 망간산 리튬(LiMn_2O_4)은 자원이 풍부하며 염가이고, 안전성이 우수한 특징을 갖는 반면에 에너지 밀도가 낮아 고온에서 망간 자체가 용해되는 결점이 있기 때문에 코발트산 리튬(LiCoO_2)보다 성능이 떨어진다는 문제가 있었다. 이 때문에, 현재에는 리튬 함유 복합 산화물로 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 사용하는 것이 주류가 되었다.

그러나 최근에는 올리빈형 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Co}$ 등) 또는 5 V급 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 등의 신규 양극 활성 물질 재료의 연구가 진행되어 차세대 비수 전해질 이차 전지용 양극 활성 물질로 주목받고 있다. 그러나, 이들 양극 활성 물질은 방전 작동 전압이 4 내지 5 V로 높기 때문에 현재의 비수 전해질 이차 전지에 사용되는 유기 전해액의 내전위(분해 전위)를 초과하게 된다. 이 때문에, 충방전에 의한 사이클 열화가 커지므로 유기 전해액 등의 다른 전지 구성 재료를 최적화할 필요가 있고 실용화되기까지는 많은 시간을 필요로 하는 문제가 있었다.

한편, 이들에 대하여 3 V급 층상 구조를 갖는 리튬-망간 복합 산화물이 제안되어 있지만, 이 층상 구조를 갖는 리튬-망간 복합 산화물은 방전 용량이 큰 반면에 방전 작동 전압이 4 V 영역과 3 V 영역으로 2단화하는 경향이 있고, 또한 사이클 열화도 크다는 문제가 있었다. 또한, 주로 3 V 영역에서 방전되기 때문에 현재 실용화된 4 V 영역을 사용하는 코발트산 리튬을 양극 활성 물질로 사용하는 비수 전해질 이차 전지의 용도로 직접 치환하는 것은 곤란하다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이러한 배경에서 층상 구조를 갖는 Li-Ni-Mn계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$)가 제안되게 되었다. 이 층상 구조를 갖는 Li-Ni-Mn계 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$)는 4 V 영역에 플래토 (plateau)를 가짐과 동시에 단위 질량당 방전 용량도 140 내지 150 mAh/g로 비교적 높고, 신규인 양극 활성 물질 재료로는 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 신규한 비수 전해질 이차 전지용 양극 활성 물질 재료 중 하나로 유망시되게 되었다.

그러나, 이러한 양극 활성 물질 재료($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$)는 초기의 충방전 효율이 80 내지 90 %로 낮고, 또한 니켈산 리튬과 같이 방전 작동 전압이 약간 낮고, 코발트산 리튬에 비해 사이클 특성이 나쁘다는 점에서 니켈이 주성분인 리튬 함유 복합 산화물의 특성을 많이 가지고 있어서 보다 많은 특성 개선이 필요하다는 문제가 있었다.

한편, 3 V급의 층상 구조를 갖는 리튬-망간 복합 산화물(LiMnO_2)에서 LiMnO_2 의 일부를 Al, Fe, Co, Ni, Mg, Cr 등으로 치환하여, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (단, $0 < x \leq 1.1$, $0.5 \leq y \leq 1.0$)으로 만듦으로써 고온 특성이 개선된 리튬 이차 전지가 일본 특허 공개 2001-23617호 공보에 제안되었다. 이 일본 특허 공개 2001-23617호 공보에 제안된 리튬 이차 전지에서는 양극 활성 물질 재료로 사용하는 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 의 방전 전압이 낮기 때문에 4V 영역을 사용하는 코발트산 리튬을 양극 활성 물질로 사용하는 리튬 이차 전지의 용도로 직접 치환하는 것은 곤란하다는 문제가 있었다.

또한, 망간산 리튬(LiMn_2O_4)에 코발트산 리튬(LiCoO_2) 또는 니켈산 리튬(LiNiO_2)을 첨가함으로써 망간산 리튬(LiMn_2O_4)의 안전성이 우수하다는 특징을 활용함과 동시에 저에너지 밀도를 개선하려는 시도도 일본 특허공개 평9-293538호 공보에 제안되어 있다. 그러나, 일본 특허공개 평9-293538호 공보에 제안된 방법에서도 망간산 리튬(LiMn_2O_4)의 안전성을 살릴 수 있는 혼합 영역에서는 에너지 밀도가 낮고 또한 각각의 활성 물질이 갖는 단점을 충분히 개선할 수 없다는 문제가 있었다.

그래서, 본 발명은 상술된 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 코발트산 리튬과 거의 동등한 4 V 영역에 플래토 전위를 가짐과 동시에 에너지 밀도가 높고, 안전성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 전지 특성에 우수한 비수 전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 비수 전해질 이차 전지는 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0.9 < a+b \leq 1.1$)으로 표시되는 층상 결정 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물과 코발트산 리튬 또는 스피넬형 망간산 리튬 중 어느 하나가 첨가되어 혼합된 양극 활성 물질을 함유하는 양극, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 음극 활성 물질을 함유하는 음극, 이들 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터, 및 비수 전해질을 포함한다.

화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 표시되는 Li-Mn-Co계 복합 산화물(리튬 함유 복합 산화물)의 a 값 및 b 값의 범위가 0.45 내지 0.55($0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$)일 때는 층상 결정 구조도 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 결정 구조(단사정 구조)로서, LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크는 나타나지 않고, 단일상이기 때문에 평탄한 방전 곡선이 얻어진다. 한편, a 값 및 b 값의 범위가 0.45 내지 0.55를 초과하면 LiCoO_2 및 Li_2MnO_3 의 피크가 발생되어 2상 이상의 결정 구조가 되므로 방전 곡선도 방전 말기에서 2단화되는 경향이 있다. 또한, a 값 및 b 값의 범위가 0.45 내지 0.55일 때는 방전 용량, 방전 작동 전압, 초기 충방전 효율이 향상된 실험 결과를 얻을 수 있었다.

이 때문에, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 함유 복합 산화물의 a 값 및 b 값이 각각 $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$ 가 되도록 합성할 필요가 있다. 이 경우, 이와 같은 층상 결정 구조를 갖는 화합물은 스피넬형 망간산 리튬과 같이 리튬 이온이 삽입·탈리할 수 있는 자리가 많이 존재하지는 않는다. 이 때문에, 리튬 이온이 층간에 삽입·탈리하기 때문에 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 표시되는 양극 활성 물질의 x의 값은 많아야 1.1 정도가 한도이다. 또한, 양극 활성 물질의 합성 단계의 상태에서는 전지 제조시의 리튬원이 양극 활성 물질만이라는 것을 고려하면 x의 값은 적어도 0.9 이상은 필요하다. 그러므로 x의 값은 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이 되도록 합성하는 것이 바람직하다.

그리고, Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 혼합 양극 활성 물질을 사용한 비수 전해질 이차 전지에서는 코발트산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 증대하고 초기의 충방전 효율도 커짐과 동시에 방전 작동 전압도 코발트산 리튬을 단독으로 사용한 것과 동등하고, 충분히 코발트산 리튬으로 대체할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4)이 첨가된 혼합 양극 활성 물질을 사용한 비수 전해질 이차 전지에서는 스피넬형 망간산 리튬 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량은 저하되지만, 초기의 충방전 효율도 커짐과 동시에 방전 작동 전압도 코발트산 리튬을 단독으로 사용한 것과 동등하고, 충분히 코발트산 리튬으로 대체할 수 있는 것을 알 수 있었다.

또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 코발트산 리튬이 첨가된 혼합 양극 활성 물질은 Li-Mn-Co계 복합 산화물보다도 높은 방전 용량을 얻을 수 있고 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 스피넬형 망간산 리튬이 첨가된 혼합 양극 활성 물질은 스피넬형 망간산 리튬보다도 높은 방전 용량을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 그리고, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 비수 전해질 이차 전지는 Li-Mn-Co계 복합 산화물을 단독으로 사용한 비수 전해질 이차 전지보다도 고온 보존시의 용량 유지율 및 용량 회복율이 대폭 개선되는 것을 알 수 있었다. 특히, 고온 보존시 문제가 되는 전해액 분해에 기인한 가스 발생은 코발트산 리튬의 첨가량이 증가함에 따라 대폭 감소되어 코발트산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 단독으로 사용한 비수 전해질 이차 전지와 동일한 수준의 가스 발생량으로 억제되는 것을 알 수 있었다.

현재 시점에서 코발트산 리튬을 혼합함으로써 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 산화가 억제되는 상세한 이유는 불분명하지만, 어떠한 상승 효과가 발휘되었다고 생각된다. 그리고, 코발트산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 증대되어 코발트산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 가스 발생이 대폭 감소되는 것은 분명해졌다. 그러므로 코발트산 리튬의 첨가량은 40 중량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

한편, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4)이 첨가된 비수 전해질 이차 전지에서는 Li-Mn-Co계 복합 산화물을 단독으로 사용한 비수 전해질 이차 전지보다도 고온에서 보존시의 용량 유지율은 대폭 개선되지만, 충전을 종료 보존 후 용량 유지율 및 용량 회복율은 크게 저하되어 있는 것을 알 수 있었다. 특히, 고온 보존시 문제가 되는 전해액 분해에 기인한 가스 발생은 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 증가함에 따라 대폭 증가하여 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 스피넬형 망간산 리튬을 단독으로 사용한 비수 전해질 이차 전지와 동일한 수준의 가스 발생량이 되는 것을 알 수 있었다.

이것은 스피넬형 망간산 리튬을 혼합함으로써 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 산화성이 증가되는 상세한 이유는 현재 시점에서 불분명하지만, 망간 용해에 의한 음극의 손상때문인 것으로 생각된다. 그리고, 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 감소하고 또한 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 40 중량%보다 적어지면 가스 발생이 저하되기 때문에 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량을 40 중량% 보다 적게 하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

이상의 결과에서, Li-Mn-Co계 복합 산화물(리튬 함유 복합 산화물)의 질량을 A로 하고 코발트산 리튬의 질량을 B로 한 경우에 $0.4 \leq B/(A+B) < 1.0$ 의 범위가 되도록 리튬 함유 복합 산화물과 코발트산 리튬을 첨가하여 혼합하는 것이 바람직하고, 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물(리튬 함유 복합 산화물)의 질량을 A로 하고 스피넬형 망간산 리튬의 질량을 C로 한 경우에, $0 < C/(A+C) < 0.4$ 의 범위가 되도록 리튬 함유 복합 산화물과 스피넬형 망간산 리튬을 첨가하여 혼합하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

그리고, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 이종 원소($M=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$)를 첨가하고 이 복합 산화물 중 일부를 이종 원소($M=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$)로 치환하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($M=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$)로 함으로써, 고온 보존 후의 용량 유지율이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것은 Li-Mn-Co계 복합 산화물 중 일부를 Al, Mg, Sn, Ti, Zr 등의 이종 원소(M)로 치환함으로써 층상 구조의 결정성을 안정화시켰기 때문이라고 생각된다.

이 경우, Al, Mg, Sn, Ti, Zr 등의 이종 원소의 조성비(치환량)가 0.05($c=0.05$)를 초과하면 결정 구조가 2상 이상이 되는 경향을 나타내며 이종 원소의 치환량이 지나치게 많아지면 결정 형태를 유지하는 것이 곤란해져서 고온 보존시의

용량 유지율 및 초기 충방전 효율이 저하된다. 그러므로, Al, Mg, Sn, Ti, Zr 등의 이종 원소의 조성비(치환량)는 0.05 이하($0 < c \leq 0.05$)로 할 필요가 있다. 또한, 이종 원소로서 Ni, Ca, Fe 등의 다른 원소에 대해서도 검토했지만, 이들 다른 원소에 있어서는 고온 보존시의 용량 유지율을 향상시키는 효과는 나타나지 않았다.

그러므로 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 로 표시되는 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물(치환형 리튬 함유 복합 산화물)은 $0.90 \leq x \leq 1.10$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0 < c \leq 0.05$ 가 되도록 합성함과 동시에 이종 원소(M)로는 Al, Mg, Sn, Ti, Zr 중 어느 하나에서 선택할 수 있다.

또한, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 로 표시되는 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 $a+b+c$ 의 값의 범위가 0.90 내지 1.10의 범위내이면 층상 결정 구조를 유지하는 것이 가능한 것을 알 수 있었다. 한편, $a+b+c$ 의 값이 0.90 내지 1.10의 범위를 초과하게 되면 X선 회절 피크에서 LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크가 발생되어 2상 이상의 결정 구조의 혼합물이 되는 것을 알 수 있었다. 그러므로 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 로 표시되는 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 $a+b+c$ 의 값이 $0.90 < a+b+c \leq 1.10$ 이 되도록 제조할 필요가 있다. 또한, a, b의 조성비에 대해서는 $0.9 < a/b < 1.1$ 의 범위의 조성비로 하면 방전 용량이 향상되기 때문에 $0.9 < a/b < 1.1$ 의 범위의 조성비가 되도록 합성하는 것이 바람직하다.

이어서, 본 발명의 실시 형태를 이하에 설명하지만, 본 발명은 이 실시 형태에 한정되는 것은 아니고 본 발명의 목적을 변경하지 않는 범위에서 적절하게 실시할 수 있다.

1. 양극 활성 물질의 제조

수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트를 각각 가성 소다에 용해시킨 후, 이들을 수산화물로 환산하여 몰비가 2:1:1이 되도록 제조하여 혼합하였다. 이어서, 500 °C 정도의 저온에서 예비 소성한 후 대기 중에서 800 내지 1000 °C의 온도로 소성하고 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)를 제조하여 양극 활성 물질 α 로 하였다.

2. 혼합 양극의 제조

(1) 실시예 1

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 α 과 LiCoO_2 로 표시되는 코발트산 리튬을 질량비 80:20이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 만들고 이 혼합 양극 활성 물질에 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 혼합 양극합제 분말을 제조하였다.

이어서, 이 혼합 양극합제 분말을 혼합 장치(예를 들어, 호소카와 미크론사 제조의 메카노-퓨전 (Mechano-Fusion) 장치(AM-15 F)) 내부에 충전하였다. 이것을 매분 1500회 회전수(1500 rpm)로 10분간 작동시켜 압축·충격·전단 작용을 일으켜 혼합한 후, 이 혼합 양극합제 분말과 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도착하여 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 혼합 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 혼합 양극을 실시예 1의 양극 a1로 하였다.

(2) 실시예 2 내지 4

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 α 과 코발트산 리튬을 질량비 60:40가 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 2의 양극 a2로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 α 과 코발트산 리튬을 질량비 40:60이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술된 실시예 1과 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 3의 양극 a3으로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 α 와 코발트산 리튬을 질량비 20:80이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 1과 동일하게 하여

혼합 양극을 제조하고 실시예 4의 양극 a4로 하였다.

(3) 실시예 5 내지 8

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 α 과, LiMn_2O_4 으로 표시되는 스피넬형 망간산 리튬을 질량비 80:20이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질을 제조하고 이 혼합 양극 활성 물질에 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들어 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 혼합 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 상술한 실시예 1과 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 5의 양극 b1로 하였다.

마찬가지로, 양극 활성 물질 α 과 스피넬형 망간산 리튬을 질량비 60:40이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 5와 동일하게 하여 혼합양극을 제조하고 실시예 6의 양극 b2로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 α 와 스피넬형 망간산 리튬을 질량비 40:60이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 5와 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하여 실시예 7의 양극 b3으로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 α 과 스피넬형 망간산 리튬을 질량비 20:80이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 5와 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하여 실시예 8의 양극 b4로 하였다.

(4) 비교예 1

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 α 와 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들어, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 양극합제 분말에 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도착하여 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 양극을 비교예 1의 양극 x1로 하였다.

(5) 비교예 2

LiCoO_2 로 표시되는 코발트산 리튬과 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들어, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 양극합제 분말에 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 부착하고 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 양극을 비교예 2의 양극 x2로 하였다.

(6) 비교예 3

LiMn_2O_4 로 표시되는 스피넬형 망간산 리튬과 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들어, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 혼합 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 양극합제 분말에 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 부착하고 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 양극을 비교예 3의 양극 x3으로 하였다.

3. 비수 전해질 이차 전지의 제조

리튬 이온이 삽입·탈리할 수 있는 음극 활성 물질과 스티렌계 결합제를 일정한 비율(예를 들어, 질량비 98:2)로 혼합하여 여기에 물을 첨가하고 혼합하여 음극합제를 제조한 후, 이 음극합제를 동박을 포함하는 음극 집전체 양면에 도포

하고 압연하여 음극을 제조하였다. 또한, 음극 활성 물질로는 리튬 이온이 삽입·탈리할 수 있는 카본계 재료, 예를 들어 그래파이트, 카본 블랙, 코크스, 유리상 탄소, 탄소 섬유, 또는 이들 소성체 등이 바람직하다. 또한, 산화주석, 산화티탄 등의 리튬 이온이 삽입·탈리할 수 있는 산화물을 사용할 수도 있다.

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각 양극 a1 내지 a4, b1 내지 b4 및 x1 내지 x3에 각각 리드를 부착함과 동시에, 상술된 바와 같이 제조된 음극에 리드를 부착하여 이들 각 양극 및 음극을 폴리프로필렌 제조의 세퍼레이터를 통해 소용돌이 모양으로 권회하여 각 소용돌이 모양 전극체로 하였다. 이들 소용돌이 모양 전극체를 각각의 전지 외장캔에 삽입한 후, 각 리드를 양극 단자 또는 음극 단자에 접속하였다. 이 외장캔 내에 에틸렌카르보네이트와 디에틸 카르보네이트를 3:7의 용적비로 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 각각 주입한 후, 밀봉하여 용량이 500 mAh의 비수 전해질 이차 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 각각 제조하였다. 또한, 전지의 형상은 박형, 각형, 원통형 중 어느 하나의 형상일 수 있고, 그 크기에 대해서도 특별히 제한은 없다.

여기에서, 양극 a1 내지 a4를 사용하여 제조된 비수 전해질 이차 전지를 전지 A1 내지 A4로 하고, 양극 b1 내지 b4를 사용하여 제조된 비수 전해질 이차 전지를 전지 B1 내지 B4로 하고, 양극 x1 내지 x3을 사용하여 제조된 비수 전해질 이차 전지를 전지 X1 내지 X3으로 하였다. 또한, 전해액으로는 상술한 예에 한정되는 것이 아니고, Li염(전해질염)으로는 예를 들어 LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ (단, $1 \leq x \leq 6$, $n=1, 2$) 등이 바람직하고, 이들 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 전해질염의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 전해액 1 리터당 0.2 내지 1.5 몰(0.2 내지 1.5 mol/l)가 바람직하다.

또한, 용매로는 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, γ -부티로락톤 등이 바람직하고, 이들 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서는 카르보네이트계의 용매가 바람직하고 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 환상 카르보네이트로는 프로필렌카르보네이트 또는 에틸렌카르보네이트가 바람직하고, 비환상 카르보네이트로는 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트가 바람직하다.

5. 측정

(1) 방전 용량 및 초기 충방전 효율의 측정

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각 양극 a1 내지 a4, b1 내지 b4 및 x1 내지 x3을 각각 사용하여 이들 상대 전극 및 참조 전극으로서 리튬 금속판을 각각 이용하여 이들을 개방형 전조 (battery case)에 각각 수용하고 이 전조내에 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 3:7의 용적비로 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 주입하여 개방형의 간이 셀을 제조하였다. 이어서, 이들 간이 셀을 실온에서 상대 전극에 대해 4.3 V가 될 때까지 충전하고 난 후, 상대 전극에 대하여 2.85 V가 될 때까지 방전시켜 방전 시간에서 방전 용량을 구하였다. 또한, 시험 후 각 양극 a1 내지 a4, b1 내지 b4 및 x1 내지 x3의 활성 물질 1 g 당 방전 용량(mAh/g)을 산출하면 하기의 표 1에 나타난 결과가 되었다. 또한, 하기 수학적 식 1에 기초하여 초기 충방전 효율을 구하면 하기의 표 1에 나타난 결과가 되었다.

수학적 식 1

$$\text{초기 충방전 효율}(\%) = (\text{방전 용량} / \text{충전 용량}) \times 100$$

양극 종류	LiMn _{0.50} Co _{0.50} O ₂ 에 첨가하는 활성 물질		방전 용량 (m A h / g)	초기 충방전 효율 (%)
	종류	첨가량 (중량%)		
a 1	LiCoO ₂	20	148.4	96.4
a 2	LiCoO ₂	40	151.0	96.3
a 3	LiCoO ₂	60	154.1	96.6
a 4	LiCoO ₂	80	157.5	96.4
b 1	LiMn ₂ O ₄	20	140.1	96.5
b 2	LiMn ₂ O ₄	40	134.7	96.3
b 3	LiMn ₂ O ₄	60	128.9	96.5
b 4	LiMn ₂ O ₄	80	124.3	96.4
x 1	없음	0	145.2	96.3
x 2	LiCoO ₂	100	160.3	96.5
x 3	LiMn ₂ O ₄	100	118.2	96.6

상기 표 1의 결과에서 분명한 바와 같이, Li-Mn-Co계 복합 산화물 (LiMn_{0.50}Co_{0.50}O₂)를 단독으로 양극 활성 물질로 사용한 전지 X1의 방전 용량은 약 145 mAh/g이고, 코발트산 리튬(LiCoO₂)을 양극 활성 물질로 사용한 전지 X2의 방전 용량은 약 160 mAh/g이고, 스피넬형 망간산 리튬(LiMn₂O₄)을 양극 활성 물질로 사용한 전지 X3의 방전 용량은 약 118 mAh/g이고, 코발트산 리튬(LiCoO₂)을 양극 활성 물질로 사용한 전지 X2의 방전 용량이 크고, 스피넬형 망간산 리튬(LiMn₂O₄)을 양극 활성 물질로 사용한 전지 X3의 방전 용량이 작으며, Li-Mn-Co계 복합 산화물(LiMn_{0.50}Co_{0.50}O₂)를 단독으로 양극 활성 물질로 사용한 전지 X1의 방전 용량은 이들 중 중간인 것을 알 수 있다.

한편, Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 혼합 양극 활성 물질을 사용한 전지 A1 내지 A4에서는 코발트산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 증대하고 초기의 충방전 효율도 약 96 % 정도이고, 또한 방전 작동 전압도 코발트산 리튬을 단독으로 사용한 것과 동등하고, 충분히 코발트산 리튬으로 대체할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)에 스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4)이 첨가된 혼합양극 활성 물질을 사용한 전지 B1 내지 B4에서는 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 저하하지만, 초기의 충방전 효율도 약 96 % 정도이고, 또한 방전 작동 전압도 코발트산 리튬을 단독으로 사용한 것과 동등하고, 충분히 코발트산 리튬으로 대체할 수 있는 것을 알 수 있다.

그리고, Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬이 첨가된 혼합 양극 활성 물질은 Li-Mn-Co계 복합 산화물보다도 높은 방전 용량을 얻을 수 있고 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물에 스피넬형 망간산 리튬이 첨가된 혼합 양극 활성 물질은 스피넬형 망간산 리튬보다도 높은 방전 용량을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

(2) 용량 유지율의 측정

상술된 바와 같이 제조된 각 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 실온(약 25 °C)의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 10 분간 중지하고 500 mA(1It)의 방전 전류에서 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 4.2V-500 mA 정전류-정전압 충전 및 500 mA 정전류 방전을 1 사이클로 하는 사이클 시험을 반복하여 행하고 1 사이클 후의 방전 용량 및 500 사이클 후의 방전 용량을 구하여 500 사이클 후의 용량 유지율(용량 유지율(%)=(500 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량)×100 %)을 구하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다.

(3) 충전 후의 고온 보존 특성

또한, 상술된 바와 같이 제조된 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 60 °C의 분위기로 20일간 보존하였다. 보존 후의 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75V가 될 때까지 방전시켰을 때의 방전 시간으로부터 보존 후의 방전 용량을 구하고 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 유지율(%)을 산출하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다. 또한, 이것을 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 방전 용량을 구하여 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3의 두께의 증가율(보존 전 각 전지의 두께에 대한 보존 후 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)을 산출하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다.

(3) 방전 후의 고온 보존 특성

또한, 상술된 바와 같이 제조된 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전하고, 전지 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 후, 60 °C의 분위기로 20일간 보존하였다. 보존 후의 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3을 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 용량을 구하고 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각각의 전지 A1 내지 A4, B1 내지 B4 및 X1 내지 X3의 두께의 증가율(보존 전 각 전지의 두께에 대한 보존 후 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)을 산출하면 하기의 표 2에 나타난 결과가 되었다.

전지 종류	500 싸이클 후 용량 유지율(%)	4.2V 충전 종료 보존 후			2.75V 방전 종료 보존 후	
		용량 유지율(%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)
A 1	7 4 . 3	7 3 . 4	8 3 . 7	9 . 4	9 3 . 1	6 . 6
A 2	7 7 . 1	7 5 . 6	8 5 . 9	7 . 9	9 4 . 6	4 . 9
A 3	8 0 . 6	7 6 . 1	8 6 . 4	7 . 6	9 5 . 7	4 . 6
A 4	8 3 . 1	7 7 . 0	8 7 . 2	7 . 4	9 6 . 9	4 . 4
B 1	7 4 . 0	7 0 . 1	7 9 . 8	1 6 . 4	9 0 . 1	2 2 . 4
B 2	7 6 . 8	6 9 . 4	7 9 . 2	1 7 . 1	9 1 . 9	2 8 . 6
B 3	8 0 . 3	6 7 . 3	7 6 . 1	1 7 . 3	9 3 . 4	2 9 . 4
B 4	8 3 . 5	6 6 . 5	7 4 . 9	1 7 . 2	9 2 . 7	2 9 . 7
X 1	7 1 . 0	7 1 . 3	8 0 . 9	1 4 . 6	8 8 . 4	1 1 . 3
X 2	8 5 . 3	7 7 . 4	8 7 . 4	7 . 3	9 9 . 2	4 . 2
X 3	8 4 . 9	6 5 . 1	7 3 . 4	1 7 . 4	9 3 . 1	3 0 . 3

상기 표 2의 결과에서 분명한 바와 같이, Li-Mn-Co계 복합 산화물 ($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 전지 A1 내지 A4는 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)를 단독으로 사용한 전지 X1보다도 용량 유지율 및 용량 회복율이 대폭 개선되는 것을 알 수 있다. 특히, 고온 보존시 문제가 되는 전해액의 분해에 기인한 가스 발생, 즉 전지 팽창율은 코발트산 리튬의 첨가량이 증가함에 따라 대폭 감소하여, 코발트산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 단독으로 사용한 전지 X2와 동일한 수준의 가스 발생량으로 억제되는 것을 알 수 있었다.

이것은 코발트산 리튬을 혼합함으로써 혼합 양극에 의한 전해액의 산화가 억제되는 것에 추가되어 어떠한 상승 효과가 발휘되어 있다고 생각할 수 있지만, 그 상세한 이유는 현재 시점에서 불분명하다. 그래서, 이러한 결과에 기초하여 코발트산 리튬의 첨가량을 횡축으로 하고 방전 용량(mAh/g) 및 전지 팽창율(%)을 종축으로 하여 그래프에 나타내면 도 1에 나타낸 결과가 되었다. 도 1의 결과에서 분명한 바와 같이 코발트산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이

증대하고 또한 코발트산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 대폭 감소하기 때문에 코발트산 리튬의 첨가량은 40 중량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

한편, Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)에 스피넬형 망간산 리튬(LiMn_2O_4)이 첨가된 전지 B1 내지 B4에서는 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$)를 단독으로 사용한 전지 X1 보다도 500 사이클 후의 용량 유지율은 대폭 개선됨과 동시에 2.75 V 방전 종료에서 60 °C로 20일간 보존시의 용량 회복율도 개선되지만, 4.2 V 충전 종료에서의 60 °C, 20일간 보존시의 용량 유지율 및 용량 회복율은 크게 저하되는 것을 알 수 있었다. 특히, 고온 보존시 문제가 되는 전해액 분해에 기인한 가스 발생, 즉 전지 팽창율은 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 증가함에 따라 대폭 증가하고 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 40 중량% 이상이 되면 스피넬형 망간산 리튬을 단독으로 사용한 전지 X3과 동일한 정도의 전지 팽창율(가스 발생량)이 되는 것을 알 수 있었다.

이것은 스피넬형 망간산 리튬을 혼합함으로써 혼합 양극에 의한 전해액의 산화성이 증가되는 것에 추가하여 망간 용해에 의한 음극에의 손상때문인 것으로 생각되지만, 그 상세한 이유에 대해서는 현재 시점에서 불분명하다. 그래서, 이러한 결과에 기초하여 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량을 횡축으로 하고 방전 용량(mAh/g) 및 전지 팽창율(%)을 종축으로 하여 그래프에 나타내면 도 2에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 도 2의 결과에서 분명한 바와 같이, 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 증대함에 따라 방전 용량이 감소하고 또한 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량이 40 중량% 보다 적어지면 전지 팽창율(가스 발생량)이 저하되기 때문에 스피넬형 망간산 리튬의 첨가량은 40 중량% 보다 적게 하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 Li-Mn-Co계 복합 산화물(리튬 함유 복합 산화물)의 질량을 A로 하고 코발트산 리튬의 질량을 B로 한 경우에, $0.4 \leq B/(A+B) < 1.0$ 의 범위가 되도록 리튬 함유 복합 산화물과 코발트산 리튬을 첨가하여 혼합하는 것이 바람직하고, 또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물(리튬 함유 복합 산화물)의 질량을 A로 하고 스피넬형 망간산 리튬의 질량을 C로 한 경우에, $0 < C/(A+C) < 0.4$ 의 범위가 되도록 리튬 함유 복합 산화물과 스피넬형 망간산 리튬을 첨가하여 혼합하는 것이 바람직하다.

6. 안전성의 검토

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각각의 전지 A1 내지 A4 및 X1, X2를 사용하여 이들 전지의 안전성에 대해서 검토하였다. 우선, 이들 각각의 전지 A1 내지 A4 및 X1, X2를 실온(약 25 °C)의 분위기에서 1500 mA(3 It)의 충전 전류로 4.2 V가 될 때까지 충전하고 충전시에 이들 전지에 장착된 안전 밸브가 동작하는지의 갯수를 측정하였다. 또한, 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.31 V가 될 때까지 과충전을 하고 이것을 160 °C 및 170 °C의 분위기 중에 보존하며 보존시에 이들 전지에 장착된 안전 밸브가 동작하는지의 갯수를 측정하였다. 이러한 결과를 하기의 표 3에 나타낸다. 또한, 안전 밸브가 동작한다는 것은 이 전지는 이미 이상한 상태에 놓여져 있는 것을 의미한다. 이에 대하여, 안전 밸브가 동작하지 않는다는 것은 상기한 것과 같은 상황 하에서도 이 전지는 아직 안전하다는 것을 나타낸다. 따라서, 표 3의 과충전 특성, 160 °C의 열특성, 170 °C의 열특성의 분모의 수치는 시험 전지의 갯수를 나타내며 분자는 안전 밸브가 동작하지 않는(안전한) 전지의 갯수를 나타내고 있다.

전지 종류	LiMn _{0.50} Co _{0.50} O ₂ 에 첨가하는 활성 물질		과충전 특성	160℃ 열특성	170℃ 열특성
	종류	첨가량 (중량%)			
A 1	LiCoO ₂	20	2 / 3	3 / 3	2 / 3
A 2	LiCoO ₂	40	2 / 3	3 / 3	2 / 3
A 3	LiCoO ₂	60	2 / 3	3 / 3	2 / 3
A 4	LiCoO ₂	80	2 / 3	3 / 3	1 / 3
X 1	없음	0	2 / 3	3 / 3	3 / 3
X 2	LiCoO ₂	100	1 / 3	2 / 3	0 / 3

상기 표 3의 결과로부터 분명한 바와 같이, Li-Mn-Co계 복합 산화물(LiMn_{0.50}Co_{0.50}O₂)를 단독으로 양극 활성 물질로 사용한 전지 X1은 코발트산 리튬(LiCoO₂)을 단독으로 양극 활성 물질로 사용한 전지 X2에 비해 열적 안정성이 우수한 경향이 있고, 코발트산 리튬을 단독으로 사용하는 것 보다는 Li-Mn-Co계 복합 산화물(LiMn_{0.50}Co_{0.50}O₂)와의 복합 양극으로서 사용한 쪽이 전지의 안전성이 향상되는 것을 알 수 있다.

7. Li_xMn_aCo_bO₂로 표시되는 복합 산화물의 a값, b값 및 x값의 검토

이어서, Li_xMn_aCo_bO₂로 표시되는 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 a값, b값 및 x값에 대해서 검토하였다. 우선, 수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트를 각각 가성 소다에 용해시킨 후 이들을 수산화물로 환산하여 소정의 몰비가 되게 제조하여 혼합하였다. 이어서, 500℃ 정도의 저온에서 예비 소성한 후 대기 중에서 800 내지 1000℃의 온도로 소성하여 리튬 함유 복합 산화물(LiMn_aCo_bO₂)을 얻었다. 여기에서, 수산화 리튬과 산화 망간과 산화 코발트와의 몰비가 수산화물로 환산하여 1:0.40(a=0.40):0.60(b=0.60)가 되도록 제조하고, Li-Mn-Co계 복합 산화물(LiMn_{0.40}Co_{0.60}O₂)를 제조하였다. 이것을 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 1(LiMn_{0.40}Co_{0.60}O₂)로 하였다.

마찬가지로, 1:0.45(a=0.45):0.55(b=0.55)가 되도록 제조하고 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 2(LiMn_{0.45}Co_{0.55}O₂)로 하고, 1:0.475(a=0.475):0.525(b=0.525)가 되도록 제조하고 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 3(LiMn_{0.475}Co_{0.525}O₂)로 하고, 1:0.50(a=0.50):0.50(b=0.50)가 되도록 제조하고 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 4(LiMn_{0.50}Co_{0.50}O₂)로 하였다. 또한, 1:0.525(a=0.525):0.475(b=0.475)가 되도록 제조하여 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 5(LiMn_{0.525}Co_{0.475}O₂)으로 하고, 1:0.55(a=0.55):0.45(b=0.45)가 되도록 제조하여 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 6(LiMn_{0.55}Co_{0.45}O₂)로 하고, 1:0.60(a=0.60):0.40(b=0.40)가 되도록 제조하고 Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 7(LiMn_{0.60}Co_{0.40}O₂)로 하였다.

또한, Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 1, φ 7의 X선 회절 패턴을 구하면 LiCoO₂ 또는 Li₂MnO₃ 등의 피크가 발생되어 3상 결정 구조의 혼합물인 것을 알 수 있었다. 한편, Li-Mn-Co계 복합 산화물 φ 2 내지 φ 6의 X선 회절 패턴을 구하면 LiCoO₂ 또는 Li₂MnO₃의 피크는 나타나지 않았고, α-NaFeO₂형 결정 구조(단상의 층상 결정 구조)인 것을 알 수 있었다.

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각 Li-Mn-Co계 복합 산화물 ϕ 1 내지 ϕ 7에 탄소 도전제와 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 92:53)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 양극 w1 내지 w7을 각각 제조하였다.

상술된 바와 같이 제조된 각 양극 w1 내지 w7을 각각 사용하여 이들 상대 전극 및 참조 전극으로 리튬 금속판을 각각 사용하여, 이들을 각각 개방형 전조에 수용하고 이 전조내에 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 3:7의 용적비로 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 주입하고 개방형 간이 셀을 제조하였다. 계속해서, 이와 같이 제조된 간이 셀을 실온에서 상대 전극에 대하여 4.3 V가 될 때까지 충전하고난 후, 상대 전극에 대하여 2.85 V가 될 때까지 방전시켜 방전 시간으로부터 방전 용량을 구하였다.

또한, 방전시의 방전 시간에 대한 방전 전압을 측정하여 방전 곡선을 구함 과 동시에 방전 작동 전압을 구하고 또한, 각 양극 w1 내지 w7의 활성 물질 1 g 당 방전 용량(mAh/g)을 산출하면 하기의 표 4에 나타난 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 상기 화학식 1에 기초하여 초기 충방전 효율을 구하면 하기의 표 4에 나타난 결과가 되었다.

양극 종류	양극 활성 물질의 결정 구조			방전 용량 (mAh/g)	작동 전압 (V)	초기 충방전 효율(%)	방전 곡선
	a	b	결정 형태				
w 1	0.40	0.60	3상	124.9	3.59	92.8	2 단
w 2	0.45	0.55	단상	140.6	3.88	96.1	평탄
w 3	0.475	0.525	단상	144.9	3.89	96.0	평탄
w 4	0.50	0.50	단상	145.2	3.90	96.3	평탄
w 5	0.525	0.475	단상	144.8	3.88	96.2	평탄
w 6	0.55	0.45	단상	141.3	3.87	95.9	평탄
w 7	0.60	0.40	3상	126.5	3.62	93.1	2 단

상기 표 4의 결과에서 이하의 것이 분명해졌다. 즉, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 나타내는 Li-Mn-Co계 복합 산화물의 a값 및 b값이 0.45 내지 0.55의 범위일 때는 방전 용량, 방전 작동 전압, 초기 충방전 효율이 크고 또한, 층상 결정 구조도 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 결정 구조(단사정 구조)로서, LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크는 나타나지 않았고, 단일상인 것으로부터 평탄한 방전 곡선이 얻어졌다. 한편, a값 및 b값이 0.45 내지 0.55의 범위를 초과하면 방전 용량, 방전 작동 전압, 초기 충방전 효율이 작아지고 또한, LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크가 발생되어 3상 결정 구조의 화합물인 것으로부터 방전 곡선도 방전 말기에서 2단화되는 경향이 있고 사방정(斜方晶)에 결정 형태가 변화된 것이라고 생각할 수 있다. 이 때문에 방전 용량, 방전 작동 전압, 초기 충방전 효율이 작아진다고 생각된다.

따라서, a값 및 b값은 각각 $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$ 가 되도록 합성할 필요가 있다. 이 경우, 이들 층상 결정 구조를 갖는 화합물은 스피넬형 망간산 리튬과 같이 리튬 이온이 삽입·탈리할 수 있는 자리는 많이 존재하지 않고, 층상에 삽입·탈리하게 된다. 이 때문에, $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 표시되는 양극 활성 물질의 x의 값은 많아야 1.1 정도가 한도이다. 또한, 양극 활성 물질의 합성 단계로의 상태에서는 전지 제조시의 리튬원이 양극 활성 물질만이라고 생각하면 x의 값은 적어도 0.9 이상은 필요하다. 여기에서 x의 값은 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이 되도록 합성하는 것이 바람직하다.

8. 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$)과의 혼합 양극의 검토

수산화 티탄 산화 망간, 산화 코발트를 각각 가성소다에 용해시킨 후, 이들을 수산화물로 환산하여 몰비가 2:1:1이 되도록 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 이어서, 이 혼합 용액에 산화 티탄을 수산화 코발트와 수산화 망간의 몰비에 대하여 0.02 몰%가 되도록 첨가하여 혼합한 후, 500 °C 정도의 저온에서 예비 소성하였다. 이 후, 대기 중에서 800 내지 1000 °C의 온도로 소성하고, 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$)를 제조하여 양극 활성 물질 β 로 하였다.

(1) 실시예 9

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 β 과 코발트산 리튬(LiCoO_2)을, 질량비 80:20이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질을 제조하고, 이 혼합 양극 활성 물질에 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 혼합 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 혼합 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 혼합 양극합제 분말과 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 부착하고 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 혼합 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 혼합 양극을 실시예 9의 양극 c1로 하였다.

(2) 실시예 10 내지 12

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 β 과 코발트산 리튬을 질량비 60:40이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 9와 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 10의 양극 c2로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 β 과 코발트산 리튬을 질량비 40:60이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 9와 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 11의 양극 c3으로 하였다. 마찬가지로, 양극 활성 물질 β 과 코발트산 리튬을 질량비 20:80이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질로 한 것 이외는 상술한 실시예 9와 동일하게 하여 혼합 양극을 제조하고 실시예 12의 양극 c4로 하였다.

(3) 비교예 4

상술된 바와 같이 제조된 양극 활성 물질 β 과 탄소 도전제와 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 혼합 양극합제 분말과 불소 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 부착하고 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 양극을 제조하였다. 이와 같이 하여 제조된 양극을 비교예 4의 양극 x4로 하였다.

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각 양극 c1 내지 c4 및 x4를 사용함과 동시에 상술한 음극을 사용하여 상술한 바와 동일하게 비수 전해질 이차 전지 C1 내지 C4 및 X4를 각각 제조하였다. 이 후, 이들을 실온(약 25 °C)의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2V 정전압 충전한 후, 10분간 중지하여 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시키는 4.2 V-500 mA 정전류-정전압 충전 및 500 mA 정전류 방전을 1 사이클로 하는 사이클 시험을 반복하여 행하고 각 사이클 후의 방전 용량을 구하여 각 사이클 후의 용량 유지율(용량 유지율(%)=(각 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량)×100 %)을 구하면 도 3에 나타낸 결과가 되었다.

도 3의 결과에서 분명한 바와 같이 상술한 무치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 경우와 동일하게 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$)에 첨가하는 코발트산 리튬(LiCoO_2)의 첨가량이 증대함에 따라 용량 유지율이 증가되는 것을 알 수 있다. 또한, 500 사이클 후의 용량 유지율을 구하면 하기의 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다.

또한, 이들 각각의 전지 C1 내지 C4 및 X4를 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 60 °C의 분위기에서 20일간 보존하였다. 보존 후의 각 전지를 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시켰을 때의 방전 시간으로부터 보존 후의 방전 용량을 구하고 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 유지율(%)을 산출하면 하기의 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 이것을 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 방전 용량을 구하여 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하고 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각 전지의 두께의 증가율(보존 전 각 전지의 두께에 대한 보존 후 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)를 산출하면 하기의 표 5에 나타낸 결과가 되었다.

또한, 이들 각각의 전지 C1 내지 C4 및 X4를 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후에 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전하고 전지 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 후, 60 °C의 분위기로 20일간 보존하였다. 보존 후의 각 전지를 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 용량을 구하고 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각 전지의 두께 증가율(보존 전 각 전지의 두께에 대한 보존 후 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)를 산출하면 하기의 표 5에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 하기의 표 5에는 비교예 2의 양극 활성 물질을 x2를 사용한 전지 X2에 대해서도 나타내고 있다.

전지 종류	500 사이클 후 용량(%)	4.2V 충전 종료 보존 후			2.75V 방전 종료 보존 후	
		용량 유지율(%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)
C 1	8 1. 2	7 5. 1	8 7. 3	8. 5	9 2. 8	6. 4
C 2	8 2. 6	7 6. 8	8 7. 6	7. 7	9 3. 9	4. 8
C 3	8 3. 5	7 7. 1	8 7. 1	7. 5	9 5. 7	4. 4
C 4	8 4. 7	7 7. 3	8 7. 5	7. 4	9 7. 1	4. 2
X 2	8 5. 3	7 7. 4	8 7. 4	7. 3	9 9. 2	4. 2
X 4	8 0. 6	7 4. 6	8 6. 7	1 1. 6	9 1. 6	1 0. 4

상기 표 5에 있어서, 전지 X4와 전지 C1 내지 C4를 비교하면 분명한 바와 같이 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$)를 단독으로 사용하는 것보다는 여기에 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 첨가하여 사용하는 편이 500 사이클 후의 용량 유지율, 4.2 V 충전 종료 보존 후의 용량 유지율, 용량 회복율, 전지 팽창율, 2.75 V 방전 종료 보존 후의 용량 회복율, 전지 팽창율이 함께 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 상술된 무치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 경우(표 2 참조)와 상기 표 5의 결과를 비교하면 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)이 첨가된 쪽이 500 사이클 후의 용량 유지율, 4.2 V 충전 종료 보존 후의 용량 유지율, 용량 회복율, 전지 팽창율, 2.75 V 방전 종료 보존 후의 용량 회복율, 전지 팽창율이 모두 우수한 것을 알 수 있다. 이것은, Li-Mn-Co 계의 양극 활성 물질 중 일부를 Al, Mg, Sn, Ti, Zr 등의 이종 원소(M)로 치환함으로써, 층상 구조의 결정성을 안정화시키기 때문이라고 생각된다.

9. 이종 원소(M)의 검토

수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트를 각각 가성 소나에 용해시킨 후, 수산화 리튬과 산화 망간과 산화 코발트와의 몰비가 수산화물로 환산하여 1:0.49(a=0.49):0.49(b=0.49)가 되도록 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 이어서, 이 혼합 용액에 이종 원소(M)를 함유하는 산화물을 수산화 코발트와 수산화 망간의 몰비에 대하여 0.02 몰%가 되도록 첨가하여 혼합한 후, 500 °C 정도의 저온에서 예비 소성하였다. 이 후, 대기 중에서 800 내지 1000 °C의 온도로 소성하여 실시예 13 내지 16의 양극 활성 물질($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$) γ , δ , ϵ , ζ 를 얻었다.

계속해서, 이들 양극 활성 물질 γ , δ , ϵ , ζ 와 코발트산 리튬을 질량비 60:40이 되도록 혼합하여 혼합 양극 활성 물질을 제조하고, 이 혼합 양극 활성 물질에 탄소 도전제를 일정한 비율(예를 들면, 질량비 92:5)로 첨가하고 혼합하여 혼합 양극합제 분말을 제조하였다. 이어서, 이 혼합 양극합제 분말을 상술한 바와 동일하게 혼합한 후, 이 혼합 양극합제 분말과 클로 수지계 결합제를 일정한 비율(예를 들어 질량비 97:3)로 혼합하여 양극합제를 제조하였다. 이어서, 이 양극합제를 알루미늄 박을 포함하는 양극 집전체 양면에 도포하여 건조시킨 후, 소정의 두께로 압연하여 혼합 양극 d, e, f, g를 제조하였다.

또, 이종 원소(M)로서 알루미늄(Al)을 사용한 것을 실시예 13의 양극 활성 물질 γ ($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)로 하고, 마그네슘(Mg)을 사용한 것을 실시예 14의 양극 활성 물질 δ ($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$)로 하고, 주석(Sn)을 사용한 것을 실시예 15의 양극 활성 물질 ε ($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$)로 하며, 질코늄(Zr)을 사용한 것을 실시예 16의 양극 활성 물질 ζ ($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{Zn}_{0.02}\text{O}_2$)로 하였다.

이어서, 상술된 바와 같이 제조된 각 양극 d, e, f, g를 사용함과 동시에, 상술한 음극을 사용하여 상술한 바와 동일하게 비수 전해질 이차 전지 D, E, F, G를 각각 제조한 후, 이들을 실온(약 25 °C)의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후로부터 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 10분간 중지하고, 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 4.2V-500 mA 정전류-정전압 충전 및 500 mA 정전류 방전을 1 사이클로 하는 사이클 시험을 반복하여 행하고 500 사이클 후의 방전 용량을 구하여 500 사이클 후의 용량 유지율(용량 유지율(%))=(500 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량) \times 100 (%)을 구하면 하기의 표 6에 나타낸 결과가 되었다.

또한, 이들 각각의 전지 D, E, F, G를 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고 4.2V 도달 후로부터 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후 60 °C의 분위기에서 20일간 보존하였다. 보존 후의 각 전지를 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시켰을 때의 방전 시간으로부터 보존 후의 방전 용량을 구하여 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하고 용량 유지율(%)을 산출하면 하기의 표 6에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 이것을 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 방전 용량을 구하여 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하고 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 6에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각각의 전지 두께의 증가율(보존 전 각 전지의 두께에 대한 보존 후 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)를 산출하면 하기의 표 6에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다.

또한, 이들 각각의 전지 D, E, F, G를 실온의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2V 도달 후로부터 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전하고 전지 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 후, 60 °C의 분위기에서 20일간 보존하였다. 보존 후의 각 전지를 다시 충방전시켜 그 방전 시간으로부터 회복 용량을 구하고 보존 전의 방전 용량에 대한 비를 구하여 용량 회복율(%)을 산출하면 하기의 표 7에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 보존 후의 각 전지의 두께의 증가율(보존 전의 각 전지의 두께에 대한 보존 후의 두께의 증가율)로부터 전지 팽창율(최대치)를 산출하면 하기의 표 6에 나타낸 바와 같은 결과가 되었다. 또한, 하기의 표 6에는 전지 C2 및 전지 A2의 결과도 같이 나타내고 있다.

전지 종류	치환 원소 (M)	500 사이클 후 용량 유지율(%)	4.2V 충전 종료 보존 후			2.75V 방전 종료 보존 후	
			용량 유지율(%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)	용량 회복률(%)	팽창율 (%)
D	Al	81.9	77.2	87.5	7.4	98.9	4.3
E	Mg	83.0	77.0	87.7	7.4	99.1	4.3
F	Sn	83.4	76.1	86.3	7.6	97.6	4.5
G	Zr	83.7	75.9	84.7	7.6	97.1	4.6
C2	Ti	82.6	76.8	87.6	7.7	93.9	4.8
A2	없음	77.1	75.6	85.9	7.9	94.6	4.9

상기 표 6에 있어서, 전지 A2와 전지 C2, D, E, F, G를 비교하면 분명한 바와 같이 무치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 첨가하고 혼합하여 사용하기 보다는 이종 원소 M(Al, Mg, Sn, Zr, Ti)로 치환된 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$)에 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 첨가하고 혼합하여 사용하는 것이 500 사이클 후의 용량 유지율, 4.2V 충전 종료 보존 후의 용량 유지율, 용량 회복율, 전지 팽창율 및 2.75 V 방전 종료 보존 후의 용량 회복율, 전지 팽창율이 모두 동시에 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 Li-Mn-Co계 복합 산화물 중 일부를 Al, Mg, Sn, Ti, Zr 등의 이종 원소(M)로 치환함으로써, 층상 구조의 결정성을 안정화시켰기 때문이라고 생각된다.

또한, 이종 원소 M(Al, Mg, Sn, Zr, Ti)로 치환된 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물($\text{LiMn}_{0.49}\text{Co}_{0.49}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$)에 스피넬형 당간산 리튬(LiMn_2O_4)을 첨가하여 혼합한 경우에도 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 첨가하여 혼합한 경우와 거의 동일한 경향이 인정되었다.

또한, 이종 원소로서 Ni, Ca, Fe 등의 다른 원소에 대해서도 검토하였지만, 용량 유지율을 향상시키는 효과는 인정되지 않았다. 이것은 치환 후의 결정 형태나 결정 크기에 문제가 있었기 때문이라고 생각된다. 따라서, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 로 나타내는 양극 활성 물질의 X값은 $0.9 \leq X \leq 1.1$ 이 되도록 합성하고 또한, a값 및 b 값에서는 각각 $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$ 가 되도록 합성하고 또한 이종 원소(M)로는 Al, Mg, Sn, Ti, Zr 중 어느 하나에서 선택할 필요가 있다고 할 수 있다. 이하에서는 이종 원소의 첨가량에 대해서 검토하였다.

10. 이종 원소(M)의 치환량의 검토

여기에서, 상술한 양극 활성 물질 β 를 제조하는 것에 있어서, $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ti}_c\text{O}_2$ 가 $x:a:b:c=1:0.495:0.495:0.01$ ($a+b+c=1.00$)이 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 β 1($\text{LiMn}_{0.495}\text{Co}_{0.495}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.490:0.490:0.02$ ($a+b+c=1.00$)가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 β 2($\text{LiMn}_{0.490}\text{Co}_{0.490}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$:상술한 β 와 동일함)로 하고, $x:a:b:c=1:0.485:0.485:0.03$ ($a+b+c=1.00$)가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 β 3($\text{LiMn}_{0.485}\text{Co}_{0.485}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.475:0.475:0.05$ ($a+b+c=1.00$)가 되게 제조한 것을 양극 활성 물질 β 4($\text{LiMn}_{0.475}\text{Co}_{0.475}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.450:0.450:0.10$ ($a+b+c=1.00$)가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 β 5($\text{LiMn}_{0.450}\text{Co}_{0.450}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$)로 하였다.

마찬가지로, 상술한 양극 활성 물질 γ 을 제조함에 있어서, $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ 가 $x:a:b:c=1:0.495:0.495:0.01(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 γ 1($\text{LiMn}_{0.495}\text{Co}_{0.495}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.490:0.490:0.02(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 γ 2($\text{LiMn}_{0.490}\text{Co}_{0.490}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$; 상술한 γ 와 동일함)로 하고, $x:a:b:c=1:0.485:0.485:0.03(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 γ 3($\text{LiMn}_{0.490}\text{Co}_{0.490}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.475:0.475:0.05(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 γ 4($\text{LiMn}_{0.475}\text{Co}_{0.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.450:0.450:0.10(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 γ 5($\text{LiMn}_{0.450}\text{Co}_{0.450}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$)로 하였다.

마찬가지로, 상술한 양극 활성 물질 δ 을 제조함에 있어서, $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Mg}_c\text{O}_2$ 가 $x:a:b:c=1:0.495:0.495:0.01(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 δ 1($\text{LiMn}_{0.495}\text{Co}_{0.495}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.490:0.490:0.02(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 δ 2($\text{LiMn}_{0.490}\text{Co}_{0.490}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$; 상술한 δ 와 동일함)로 하고, $x:a:b:c=1:0.485:0.485:0.03(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 δ 3($\text{LiMn}_{0.490}\text{Co}_{0.490}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.475:0.475:0.05(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 δ 4($\text{LiMn}_{0.475}\text{Co}_{0.475}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$)로 하고, $x:a:b:c=1:0.450:0.450:0.10(a+b+c=1.00)$ 가 되도록 제조한 것을 양극 활성 물질 δ 5($\text{LiMn}_{0.450}\text{Co}_{0.450}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$)로 하였다.

또한, 각 양극 활성 물질 β 1 내지 β 4, γ 1 내지 γ 4, δ 1 내지 δ 4의 X선 회절 패턴을 구하면 LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크는 나타나지 않고, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 결정 구조(단상의 층상 결정 구조)인 것을 알 수 있었다. 또한, 양극 활성 물질 β 5, γ 5, δ 5의 X선 회절 패턴을 구하면 LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 등의 피크가 나타나는 등, 3상의 결정 구조의 혼합물인 것을 알 수 있었다.

이어서, α -를 각 양극 활성 물질 β 1 내지 β 5, γ 1 내지 γ 5, δ 1 내지 δ 5를 사용하여 상술한 바와 동일하게 각 양극 h1 내지 h5, i1 내지 i5, j1 내지 j5를 제조하여 상술한 음극을 사용하여 상술한 바와 동일하게 비수 전해질 이차 전지 H1 내지 H5, I1 내지 I5, J1 내지 J5를 각각 제조하였다. 이와 같이 제조된 각각의 전지 H1 내지 H5, I1 내지 I5, J1 내지 J5를 실온(약 25℃)의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후로부터 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 10분간 중지하고, 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 후, 상술한 화학식 1에 기초하여 초기 충방전 효율을 구하면 하기의 표 7에 나타난 결과가 되었다.

또한, 상술된 바와 같이 제조된 각각의 전지 H1 내지 H5, I1 내지 I5, J1 내지 J5를 실온(약 25℃)의 분위기에서 500 mA(1It)의 충전 전류로 4.2 V까지 충전하고, 4.2 V 도달 후로부터 충전 전류가 25 mA 이하가 될 때까지 4.2 V 정전압 충전한 후, 10분간 중지하고, 500 mA(1It)의 방전 전류로 방전 종료 전압이 2.75 V가 될 때까지 방전시킨 4.2 V-500 mA 정전류-정전압 충전 및 500 mA 정전류 방전을 1 사이클로 하는 사이클 시험을 반복하여 행하고 500 사이클 후의 용량 유지율(500 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량 \times 100%)을 구하면 하기의 표 7에 나타난 결과가 되었다.

전기 종류	양극 활성 물질의 결정 구조의 내역					500 사이클 후 용량 유지율(%)	초기 충방전 효율(%)
	a	b	M	c	결정 형태		
H 1	0.495	0.495	T i	0.01	단상	80.4	96.5
H 2	0.490	0.490	T i	0.02	단상	80.6	96.7
H 3	0.485	0.485	T i	0.03	단상	80.3	96.8
H 4	0.475	0.475	T i	0.05	단상	80.4	96.6
H 5	0.450	0.450	T i	0.10	3상	68.9	92.1
I 1	0.495	0.495	A l	0.01	단상	76.4	96.3
I 2	0.490	0.490	A l	0.02	단상	76.5	96.6
I 3	0.485	0.485	A l	0.03	단상	76.5	96.5
I 4	0.475	0.475	A l	0.05	단상	76.3	96.3
I 5	0.450	0.450	A l	0.10	3상	63.4	91.9
J 1	0.495	0.495	M g	0.01	단상	79.1	96.2
J 2	0.490	0.490	M g	0.02	단상	79.3	96.1
J 3	0.485	0.485	M g	0.03	단상	79.3	96.5
J 4	0.475	0.475	M g	0.05	단상	79.0	96.4
J 5	0.450	0.450	M g	0.10	3상	67.9	92.3

상기 표 7의 결과에서 분명한 바와 같이, Ti, Al, Mg 등의 이종 원소의 치환량이 0.10 몰%인 양극 활성 물질 $\beta 5$, γ

5.6.5를 사용한 전극 H3, I5, J5의 용량 유지율 및 초기 충방전 효율이 저하되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은, Ti, Al, Mg 등의 이종 원소의 치환량이 0.05 몰%를 초과한 부분에서 결정 구조가 2상 이상이 되는 경향을 나타내기 때문에 Ti, Al, Mg 등의 이종 원소의 치환량이 지나치게 많아지면 결정 형태를 유지하는 것이 곤란하게 되기 때문이라고 생각된다. 여기에서 Ti, Al, Mg 등의 이종 원소의 치환량은 0.05 몰%($c=0.05$) 이하로 할 필요가 있다. 또한, 이종 원소로서 Sn, Zr를 사용하여 치환한 Li-Mn-Co계 복합 산화물을 사용하더라도 거의 동일한 경향이 인정되었다.

10. (a+b+c)값과 결정 형태의 관계에 대해서

여기서, 화학식 $L_xMn_aCo_bTi_cO_2$ 로 표시되는 치환형 Li-Mn-Co계 복합 산화물의(a+b+c)값과 결정 형태의 관계에 대해서 검토하였다.

우선, 하기의 표 8에 나타낸 바와 같은 조성($x=1.0$, $a/b=1$, $a \geq 0.45$, $b \leq 0.55$, $0.0 < c \leq 0.05$)가 되도록 수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트 및 산화 티탄을 배합하여, 상술한 바와 같이 소성하여 양극 활성 물질 β 6 내지 β 11을 얻었다.

또한, 하기의 표 8에 나타낸 바와 같은 조성($x=1.0$, $a \geq 0.45$, $b \leq 0.55$, $a > b$, $0.0 < c \leq 0.05$)가 되도록 수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트 및 산화 티탄을 배합하여 상술한 바와 같이 소성하여 양극 활성 물질 β 12 내지 β 17을 얻었다. 또한, 하기의 표 8에 나타낸 바와 같은 조성($x=1.0$, $a \geq 0.45$, $b \leq 0.55$, $b > a$, $0.0 < c \leq 0.05$)가 되도록 수산화 리튬, 산화 망간, 산화 코발트 및 산화 티탄을 배합하여 상술한 바와 같이 소성하여 양극 활성 물질 β 18 내지 β 22를 얻었다.

양극 종류	양극 활성 물질의 결정 구조의 내역				
	a	b	c	a + b + c	결정 형태
β 6	0.45	0.45	0.01	0.91	단상
β 7	0.47	0.47	0.01	0.95	단상
β 8	0.49	0.49	0.02	1.00	단상
β 9	0.51	0.51	0.03	1.05	단상
β 10	0.53	0.53	0.04	1.10	단상
β 11	0.55	0.55	0.05	1.15	3상
β 12	0.46	0.45	0.01	0.92	단상
β 13	0.47	0.46	0.02	0.95	단상
β 14	0.49	0.48	0.03	1.00	단상
β 15	0.51	0.50	0.04	1.05	단상
β 16	0.53	0.52	0.05	1.10	단상
β 17	0.55	0.54	0.05	1.14	3상
β 18	0.45	0.46	0.01	0.92	단상
β 19	0.46	0.47	0.02	0.95	단상
β 20	0.48	0.49	0.03	1.00	단상
β 21	0.50	0.51	0.04	1.05	단상
β 21	0.52	0.53	0.05	1.10	단상
β 22	0.54	0.55	0.05	1.14	3상

상기 표 8의 결과에서 분명한 바와 같이, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ti}_c\text{O}_2$ 로 표시되는 양극 활성 물질의 $(a+b+c)$ 값이 0.90 내지 1.10의 범위 내에 있으면 층상 결정 구조를 유지하는 것이 가능한 것을 알 수 있다. 한편, $(a+b+c)$ 값이 0.90 내지 1.10의 범위를 벗어나면 X선 회절 피크에서 LiCoO_2 또는 Li_2MnO_3 의 피크가 발생되어, 2상 이상인 결정 구조의 혼합이 유발되어, 이것을 알 수 있었다. 여기에서 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ti}_c\text{O}_2$ 로 표시되는 양극 활성 물질의 $(a+b+c)$ 값이 $0.91 < a+b+c < 1.10$ 이 되도록 제조할 필요가 있다. 또한, 이종 원소로서 Al, Mg, Sn, Zr를 사용하여 치환한 Li-Mn-C계 복합 산화물을 사용하더라도 거의 동일한 경향이 인정되었다.

상술한 바와 같이 본 발명에서는 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0.9 < a+b \leq 1.1$)으로 표시되는 층상 결정 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물에 코발트산 리튬 또는 스피넬형 망간산 리튬 중 어느 하나가 첨가되어 혼합된 양극 활성 물질을 함유한 양극, 또는, 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0 < c \leq 0.05$, $0.9 < a+b+c \leq 1.1$)이고, 또한 M은 Al, Mg, Sn, Ti, Zr에서 선택되는 1종 이상(단)으로 표시되는 층상 결정 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물에 코발트산 리튬 또는 스피넬형 망간산 리튬 중 어느 하나가 첨가되어 혼합된 양극 활성 물질을 함유하는 양극을 구비하고 있기 때문에 코발트산 리튬과 거의 동등한 4 V 영역에 플랫도 전위를 지니고, 또한 방전 용량이 크고, 사이클 특성, 고온 특성 등의 전기 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지가 얻어진다.

또한, 상술한 실시의 형태에 있어서는 리튬원으로는 수산화 리튬을 사용하는 예에 대해서 설명하였지만, 수산화 리튬 외에 탄산 리튬, 질산 리튬, 황산 리튬 등의 리튬 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, 망간원으로는 산화 망간을 사용하는 예에 대해서 설명하였지만 산화 망간 외에 수산화 망간, 황산 망간, 탄산 망간, 옥시수산화 망간 등의 망간 화합물을 사용하도록 할 수도 있다. 또한, 코발트원으로는 산화 코발트를 사용하는 예에 대해서 설명하였지만, 산화 코발트 외에 탄산 리튬, 탄산 코발트, 수산화 코발트, 황산 코발트 등의 코발트 화합물을 사용하도록 할 수도 있다.

또한, 상술한 실시의 형태에 있어서는 수산화 리튬과 산화 망간과 산화 코발트를 수산화물의 상태로 혼합하여 여기에 이종 원소를 첨가한 후, 소성하는 예에 대해서 설명하였지만, 리튬원과 망간원과 코발트원과 이종 원소를 고상 상태로 소성하도록 할 수도 있다.

또한, Ti, Al, Mg, Sn, Zr 등의 이종 원소를 첨가함에 있어서, 상술한 실시 형태에서는 Ti, Al, Mg, Sn, Zr 등의 산화물을 첨가하는 예에 대해서 설명했지만 Ti, Al, Mg, Sn, Zr 등의 산화물일 필요는 없고, Ti, Al, Mg, Sn, Zr 등의 황화물 또는 Ti, Al, Mg, Sn, Zr 등의 수산화물을 첨가할 수도 있다.

또한, 상술한 실시 형태에서는 유기 전해액을 이용한 비수 전해질 이차 전지에 적용하는 예에 대해서 설명하였지만, 유기 전해액이 한정되지 않고, 고분자 고체 전해질을 사용한 비수 전해질 이차 전지에도 적용할 수 있는 것은 분명하다. 이 경우, 고분자 고체 전해질로는 폴리카르보네이트계 고체 고분자, 폴리아크릴로니트릴계 고체 고분자, 및 이러한 이종 이상을 포함하는 공중합체 또는 가교한 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVDF)과 같은 불소계 고체 고분자로부터 선택되는 고분자와 액체염과 전해액을 조합시켜 겔상으로 한 고체 전해질이 바람직하다.

발명의 효과

본 발명은 코발트산 리튬과 거의 동등한 4 V 영역에 플랫도 전위를 가짐과 동시에 에너지 밀도가 높으며 안전성, 사이클 특성, 고온 보존 특성 등의 전기 특성이 우수한 비수 전해질 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

(67) 장에 대하여

장구항 1.

영국어 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0.9 < a+b \leq 1.1$ 임)으로 표시되는 층상 결정 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물과, 코발트산 리튬 또는 스피넬형 망간산 리튬 중 어느 하나가 첨가되어 혼합되어 있는 것인, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 양극 활성 물질을 함유하는 양극, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 음극 활성 물질을 함유하는 음극, 이들 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터, 및 비수 전해질이 구비된 비수 전해질이 적다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 질량을 A로 하고 상기 코발트산 리튬의 질량을 B로 한 경우에, $0.4 \leq B/(A+B) < 1.0$ 의 범위가 되도록 상기 리튬 함유 복합 산화물과 상기 코발트산 리튬이 첨가되어 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 리튬 함유 복합 산화물의 질량을 A로 하고 상기 스피넬형 망간산 리튬의 질량을 C로 한 경우에, $0 < C/(A+C) < 0.4$ 의 범위가 되도록 상기 리튬 함유 복합 산화물과 상기 스피넬형 망간산 리튬이 첨가되어 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 함유 복합 산화물이 $0.9 < a/b < 1.1$ 의 범위가 되도록 합성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 5.

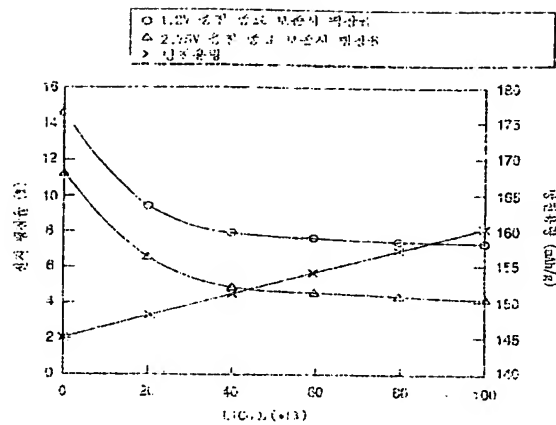
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 함유 복합 산화물은 이종 원소 M으로 치환되어 있고 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_a(\text{Co}_b\text{M}_c)\text{O}_2$ (단, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.45 \leq a \leq 0.55$, $0.45 \leq b \leq 0.55$, $0 < c \leq 0.05$, $0.9 < a+b+c \leq 1.1$ 임)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

청구항 6.

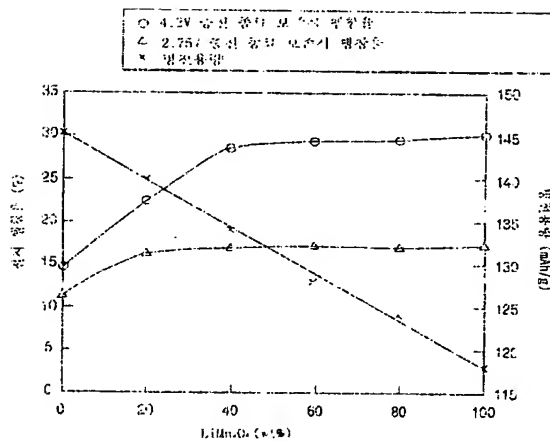
제5항에 있어서, 상기 이종 원소 M은 Al, Mg, Sn, Ti, Zr에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 이차 전지.

도면

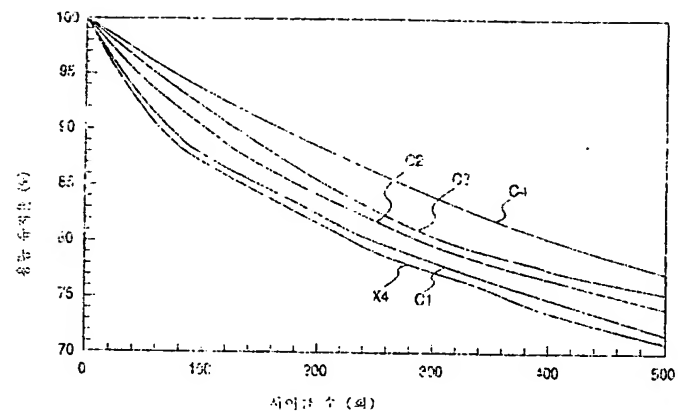
도면 1



도면 2



도면 3



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**